

PAT-NO: JP409039420A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09039420 A

TITLE: PROTECTIVE LAYER CLOTHING MATERIAL

PUBN-DATE: February 10, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

USUI, HIDEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJI PHOTO FILM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP07189184

APPL-DATE: July 25, 1995

INT-CL (IPC): B41M005/38, B42D015/10 , C08J007/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a protective layer forming material, with which a protective layer is uniformly and simply formed on the surface of an image produced by a heat transfer method under the condition that the resultant protective layer has enough hardness and flexibility developing neither crack nor bend in combination.

SOLUTION: In this protective layer forming material, which is produced by peelably providing a layer containing an ultraviolet curable compound turning to a resin through curing on a support, the ultraviolet curable compound includes a urethane (meth) acrylate-based compound and a (meth)acrylate compound containing three or more functional groups.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-39420

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 41 M 5/38		7416-2H	B 41 M 5/26	101B
B 42 D 15/10	501		B 42 D 15/10	501H
C 08 J 7/04			C 08 J 7/04	K

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全12頁)

(21) 出願番号 特願平7-189184

(22) 出願日 平成7年(1995)7月25日

(71) 出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 白井 英夫

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 保護層付与材料

(57) 【要約】

【課題】 熱転写法で形成された画像表面に保護層を均一に簡便に形成し、形成した保護層が十分な硬さを有しかつ割れや折れを生じない柔軟性を合わせ持つ保護層を形成する保護層付与材料を提供することである。

【解決手段】 支持体の上に硬化して樹脂になりうる紫外線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料において、紫外線硬化性化合物が、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物と3官能以上の(メタ)アクリレート化合物を含むことを特徴とする保護層付与材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の上に硬化して樹脂になりうる紫外線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料において、紫外線硬化性化合物が、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物と3官能以上の(メタ)アクリレート系化合物を含むことを特徴とする保護層付与材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は保護層付与材料に関し、更に詳しくは画像等の記録を有する被保護層付与材料に優れた耐摩擦性等の耐久性を与え、更に画像等に優れた発色性や光沢性を与えることができる保護層付与材料及びこれを用いた保護層付与方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、免許証類、身分証明証、会員証、名刺等のIDカードが普及するようになり、熱転写型IDカードの利用が行なわれている。特に熱移行性の色素を用いる、いわゆる昇華型熱転写方式はフルカラーの画像が容易に形成できることから、IDカードの作成には有効な方法である。特開平6-286350号公報には画像が保護されたIDカードが記載されている。前述したIDカードは、磁気等で認識する箇所が設けられており、この箇所を認識させる時機械に擦り付けたりするので、耐摩擦性が要求されるが、顔写真や文字や数字等の画像は耐久性、特に耐摩擦性が劣っているために、記録部及び/または記録していない部分等が損傷し、情報を読み取れなくなる問題が有った。この様な問題点を解決する方法としては、画像面に熱硬化性樹脂塗料や放射線硬化性樹脂塗料を塗布及び硬化させる方法もあるが、これらの方法は塗料中の溶剤が画像を侵し変色させる恐れがあったり、均一な塗布膜を形成しにくかったり、塗布液の保存性に問題が有ったり塗布の前後にゴミ等が付着し画面を汚す等の問題がある。又、熱転写方式で保護層を画像面に熱転写(熱融着)させる方法もあるが、この方法では保護層の硬さが不十分でありまた、厚みも薄く、耐久性、特に耐摩擦性を十分満足できる保護層が得られない。そこで紫外線硬化性化合物をバインダーとともに予めフィルムシートに塗布乾燥しておき加熱圧着してから紫外線を照射し塗布層を硬化後、フィルムシートを剥離して画像面に保護層を形成する方法を開発した。しかしながら紫外線硬化性化合物により出来た保護層が十分な硬度を得られず表面に傷がついたり下層の画像まで損傷を受けることがあった。また十分な硬度を得られる紫外線硬化性化合物も有るがこれで作成した保護層は、脆く、被転写体を曲げたり変形させるとヒビが入り割れてしまい保護層としての性能を満足出来ないという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱転写法で形成された画像表面に保護層を均一に簡便に形成する事であり、また形成した保護層が十分な硬さを有しかつ割れや折れを生じない柔軟性を合わせ持つ保護層を形成する保護層付与材料を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の目的は、支持体の上に硬化して樹脂になりうる紫外線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料において、紫外線硬化性化合物が、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物と3官能以上の(メタ)アクリレート化合物とを含むことを特徴とする保護層付与材料により達成された。本発明の保護層付与材料は、被保護層付与材料に重ね、熱、圧力で張りつけた後紫外線を照射して硬化又は、熱、圧力で転写後紫外線を照射して形成する。保護層を塗布してあった支持体は、紫外線の照射の前または、後で剥離して除く。被保護層付与材料とは、傷付き易い材料や、擦れ易い材料、光、熱、圧力、空気(酸素等の気体等)、溶剤(水、アルコール等)からの表面に対する影響を避けたい材料等で、表面の保護や補強をしたい材料である。例えば、写真やプリントやテレホンカードやIDカード等のような各種記録材料、各種プラスチック製品(ケース、棚等)、各種雑貨品(靴、本、鉛筆等)、各種布製品(靴、衣類等)、各種金属製品(看板、鉄板等)、各種陶器(茶碗、タイル等)等がある。各種記録材料としては、写真記録材料、印刷材料、昇華型熱転写記録材料、溶融型熱転写記録材料、熱転写記録材料、インクジェット材料、感熱材料、製版印刷材料等が挙げられる。中でも、昇華型熱転写記録材料が好ましい。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明の保護層付与材料について説明する。本発明の保護層付与材料は、予め画像等の情報を記録された被保護層付与材料及び/または未記録の被保護層付与材料と、熱及び/または圧力によって、被保護層付与材料と硬化性保護層付与層を重ね合せ、それから、硬化性保護層付与層を硬化し、保護層付与材料の支持体から保護層を剥離することによって画像面上に保護層を形成するか、熱及び/又は圧力によって被保護層付与材料と硬化性保護層付与材料を重ね保護層を支持体から転写し剥離後、紫外線照射により硬化することで保護層を形成する。

【0006】本発明の保護層付与材料の支持体としては従来知られている支持体を使用することができる。具体例を以下に示す。まず、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、セルロースエステル、アセチルセルロース、弗素ポリマー、ポリエーテル、ポリアセタール、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレン、ポリスルファン、セロファン、ポリエチレ

ン、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリスチレン、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン／ビニルアルコール共重合体、アイオノマー、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリエーテルスルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート等の樹脂フィルム、各種のプラスチックフィルムまたはシートが使用される。

【0007】上記支持体の樹脂フィルムは単独で用いても良いし、任意の組合せによる積層体も使用できる。これらの支持体の厚みは、一般に2～360μmの範囲であることが好ましく、5～100μmの範囲であることが更に好ましいが、支持体の材質によって取扱上の最適値が異なるため、上記範囲に制限されるものではない。また、必要に応じて剥離性を向上させる為の下塗り層を付与してもよい。上記支持体のうちでは、処理温度および処理圧力に耐えることのできるものが好ましく、紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等のフィルムが好ましい。なかでも、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートのフィルムが特に好ましい。

【0008】本発明に使用出来る放射線硬化性樹脂のウレタン（メタ）アクリレート化合物は、分子内にウレタン結合を有する（メタ）アクリレートで通常イソシアネート化合物にジオールを反応させ、さらに（メタ）アクリル酸エステルとエステル交換反応で合成される。種々の物が市販されており以下に、具体例をあげる。

(a) ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート
例えば、東亜合成化学工業（株）の商品名でいえばアロニックスM-1100、M-1200、M-1210、
M-1250、M-1260、M-1300、M-1310、大阪有機化学工業（株）の商品名でいえばビスコート812、823、832、新中村化学（株）の商品名でいえばNKエステルU-4HA、U-108A、U-122A、U-200AX、U-340AX、U-1084A、U-6HA、U-324A、UA-100等が挙げられる。

【0009】本発明に使用できる3官能以上の紫外線硬化性化合物は、3官能以上のアルコールの（メタ）アクリル酸エステルで種々の物が、市販されている。以下に
40 具体例をあげる。

(b) 3官能以上の紫外線硬化性化合物
例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテラメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテラメタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリト

ルヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールポリアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート等があげられる。またこれら3官能以上の紫外線硬化性化合物は複数の物を組み合わせて使用しても良いし、混合物であっても良いし、以下に市販のものを例示する。

【0010】東亜合成化学工業（株）の商品名でアロニックスM-309、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、M-325、M-330、M-400、新中村化学（株）商品名でいえばNKエステル TMP-T、A-TMP-T、A-TMM-3、A-TMM-3L、A-TMMT、A-9530等が挙げられる。

【0011】本発明の放射線硬化性組成物中には光反応開始剤を用いることが出来る。光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類（ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン等）、ベンゾイン類、チオキサントン類、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾ化合物等を挙げることができる。これらの詳細については「紫外線硬化システム」（1989年、総合技術センター）第63頁～第147頁等に記載されている。このような重合開始剤の含有量は、紫外線硬化性化合物100重量部あたり0.5～30重量部が好ましく、特に2～20重量部が好ましい。紫外線硬化性化合物100重量部あたり0.5重量部未満の場合は紫外線を照射したときに硬化速度が極端に遅くなる等の理由で好ましくない。

【0012】本発明の保護層付与材料の紫外線硬化性化合物組成物はバインダーを含んでいてもよい。バインダーとしては紫外線硬化性化合物組成物と相溶しても非相溶でもよく、一般に膜を形成しうる種々の樹脂を用いることができる。好ましくは、被保護層付与材料と接着性の良好な樹脂を用いる。バインダーと紫外線硬化性化合物組成物とを適当な溶剤中に溶解または分散させて塗工液を調製し、前記した支持体の一方の面に、例えば約2～100μm、好ましくは5～40μmの乾燥膜厚になる塗布量で塗布乾燥して保護層を形成することによって得られる。このようなバインダー樹脂は、例えは紫外線硬化性化合物100重量部当たり約20～600重量部の割合で使用するのが好ましい。本発明において、上記の紫外線硬化性化合物組成物およびバインダー樹脂を溶解または分散するための溶剤としては、従来公知の溶剤が自由に使用できる。

【0013】又、上記バインダー樹脂としては、このような目的に従来公知であるバインダー樹脂のいずれも使用することができ、通常耐熱性が高いものが選択される。例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、

エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアクリル系樹脂（例えばポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリスチレン-2-アクリロニトリル）、ポリビニルピロリドンを始めとするビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂（例えは塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体）、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン、ポリフェニレンオキサイド、セルロース系樹脂（例えはメチセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート水素フタレート、酢酸セルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリアセテート）、ポリビニルアルコール系樹脂（例えはポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどの部分ケン化ポリビニルアルコール）、石油系樹脂、ロジン誘導体、クマロン-インデン樹脂、テルペン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂（例えはポリエチレン、ポリプロピレン）などが用いられる。ポリビニルアルコール系樹脂としては、ポリ酢酸ビニルをケン化し、ポリビニルアルコールとし、これにブチルアルデヒドを反応させて合成される。市販品として、電気化学工業（株）製、積水化学（株）製等のものが知られている。本発明に用いるポリビニルブチラールとしては、ポリビニルブチラール含有量が70重量%以上、平均重合度500以上のものが好ましく、更に好ましくは平均重合度1000以上である。市販の商品としては電気化学工業（株）製デンカブチラール3000-1、4000-2、5000A、6000C、積水化学（株）製エスレックBL-1、BL-2、BL-3、BL-S、BX-L、BM-1、BM-2、BM-5、BM-S、BH-3、BX-1、BX-7が優れている。

【0014】上記のような合成樹脂に加えて、これらの混合物あるいは共重合体等も使用できる。具体的な共重合体としては、ポリ酢酸ビニル-ポリ塩化ビニル共重合樹脂を挙げることができる。また、アクリル樹脂やメタクリル樹脂も挙げられる。アクリル樹脂としては、市販の商品名では、三菱レイヨン（株）製ダイヤナールSE-5437、SE-5102、SE-5377、SE-5649、SE-5466、SE-5482、HR-169、124、HR-1127、HR-116、HR-113、HR-148、HR-131、HR-470、HR-634、HR-606、HR-607、LR-1065、574、143、396、637、162、469、216、BR-50、BR-52、BR-60、BR-64、BR-73、BR-75、BR-77、BR-79、BR-80、BR-83、BR-85、BR-87、BR-88、BR-90、BR-93、BR-95、BR-100、BR-101、BR-102、BR-105、BR-106、BR-107、BR-108、BR-112、BR-113、BR-115、BR-116、BR-117、BR-118等を挙げること

ができる。

【0015】本発明が適用される被保護層付与材料としては記録材料が好ましく、記録材料が例えは昇華型熱転写記録材料の場合は、本発明の保護層付与材料を構成するバインダーとしては、昇華型記録材料の受像材料に用いたバインダーと構造及び／又は組成の似たバインダーを使用するのが好ましい。具体的には昇華型熱転写記録材料の受像材料のバインダーがポリエステル系、ポリビニルアルコール系、ポリカーボネート系、ポリアクリル系等の場合は、本発明の保護層付与材料のバインダーも、ポリエステル系、ポリビニルアルコール系、ポリカーボネート系、ポリアクリル系等が好ましく、本発明の保護層付与材料の紫外線硬化性化合物としては、ラジカル重合の場合、ウレタンアクリレート系、アクリル系、メタクリル系等が好ましい。

【0016】本発明の剥離可能に設けた放射線硬化性化合物を含有する硬化性保護層は2層以上の層で構成してもよい。その場合、支持体に近い方の層は保護層を形成した時には最外層になるので、ガラス転位点の高い合成樹脂を用いたり、マット剤や硬膜剤等を用いて膜面が傷つきにくい構成にすることが望ましい。また、支持体に近い方の層には剥離層を設けてもよい。剥離層としては、硬化性保護層の構成に従い、任意の材料を剥離可能に設けることができる。支持体に遠い方の層はガラス転位点のより低い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤及び／またはマット剤の使用量を必要最小限にするかもしくは使用しないで保護層を付与したい材料との接着性を向上する構成にして、その上に硬化性保護層を保護し、保護層の付与時には剥離してしまうフィルムを設け、表面のベタツキ、他の物質との接着、自他の材料とのブロッキング等の故障を防止する構成にしてもよい。また、支持体に遠い方の層はガラス転位点のより高い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤及び／またはマット剤の使用量を必要最小限にするかもしくは使用しないで保護層を付与したい材料との接着性を低下しない範囲で表面のベタツキ、他の物質との接着、自他の材料とのブロッキング等の故障を防止する最適点を設計した構成とすることが望ましい。また、放射線硬化性化合物の硬さや、相対する保護層を付与したい材料との接着性を向上させるために、含有量を変えた構成にするのが好ましい。

【0017】本発明の用いる放射線硬化性化合物を含有する硬化性保護層は硬膜剤によって硬化されていてもよい。有機溶剤系のポリマーを硬化する場合には、特開昭61-199997号、同58-215398号各公報等に記載されている硬膜剤が使用できる。ポリエステル樹脂に対しては特にイソシアネート系の硬膜剤の使用が好ましい。

【0018】本発明における放射線硬化性化合物組成物中には酸化防止剤、帯電防止剤、分散剤、安定剤、顔料、滑剤、マット剤等の各種の添加剤を適宜組み合わせ

て加えることができる。放射線硬化性化合物組成物中には、硬化を阻害しても実用上差し支えのない範囲で褪色防止剤を用いててもよい。褪色防止剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、あるいはある種の金属錯体がある。酸化防止剤としては、例えばクロマン系化合物、クマラン系化合物、フェノール系化合物（例えばヒンダードフェノール類）、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物がある。また、特開昭61-159644号公報記載の化合物も有効である。

【0019】紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物（米国特許第3, 533, 794号明細書等）、4-チアゾリドン系化合物（米国特許第3, 352, 681号明細書等）、ベンゾフェノン系化合物（特開昭56-2784号公報等）、その他の特開昭54-48535号、同62-136641号、同61-88256号各公報等に記載の化合物がある。また、特開昭62-260152号公報記載の紫外線吸収性ポリマーも有効である。金属錯体としては、米国特許第4, 241, 155号明細書、同第4, 245, 018号明細書第3~36欄、同第4, 254, 195号明細書第3~8欄、特開昭62-174741号、同61-88256号公報（27）~（29）ページ、特開平1-75568号、特開昭63-199248各公報号等に記載されている化合物がある。

【0020】有用な褪色防止剤の例は特開昭62-215272号公報（125）~（137）ページに記載されている。これらの褪色防止剤や紫外線吸収材は、保護層付与材料の放射線硬化性化合物組成物中、硬化を阻害しないように予め保護層付与材料より、保護層が付与される前に被保護層付与材料に含有させておいてもよいし、褪色防止剤供与材料等から転写させる等の方法で外部から被保護層付与材料に供給するようにしてもよい。上記の酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体はこれら同士を組み合わせて使用してもよい。

【0021】保護層付与材料の放射線硬化性化合物組成物中の構成層には塗布助剤、剥離性改良、スペリ性改良、帶電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。非イオン性界面活性剤、アニオニン性界面活性剤、両性界面活性剤、カチオニン性界面活性剤を用いることができる。これらの具体例は特開昭62-173463号、同62-183457号各公報等に記載されている。また、離型剤、褪色防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、その他の疎水性化合物を水溶性バインダー中に分散する際には、分散助剤として界面活性剤を用いるのが好ましい。この目的のためには、上記の界面活性剤の他に、特開昭59-157636号公報の37~38ページに記載の界面活性剤が特に好ましく用いられる。

【0022】保護層付与材料にはマット剤を用いること

ができる。マット剤としては二酸化ケイ素、ポリオレフィンまたはポリメタクリレート等の特開昭61-88256号（29）頁記載の化合物の他に、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズ等の特開昭63-274944号、同63-274952号各公報記載の化合物がある。

【0023】保護層付与材料には、スペリ性改良、帶電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号公報第8~17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号各公報等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油等のオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂等の固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

【0024】本発明において、保護層付与材料には保護層の支持体に近い層及び／または剥離層中に離型剤を含有させてもよい。離型剤としては、ポリエチレンワックス、アミドワックス、シリコン系樹脂の微粉末、フッ素系樹脂の微粉末等の固形あるいはワックス状物質：フッ素系、リン酸エステル系等の界面活性剤：パラフィン系、シリコーン系、フッ素系のオイル類等、従来公知の離型剤がいずれも使用できる。シリコーンオイルとしては、無変性のもの以外にカルボキシ変性、アミノ変性、エポキシ変性、ポリエーテル変性、アルキル変性等の変性シリコーンオイルを単独あるいは2種以上併用して用いることができる。その例としては、信越シリコーン（株）発行の「変性シリコーンオイル」技術資料の6~18B頁に記載の各種変性シリコーンオイルを挙げることができる。有機溶剤系のバインダー中に用いる場合

は、このバインダーの架橋剤と反応しうる基（例えばイソシアネートと反応しうる基）を有するアミノ変性シリコーンオイルが、また水溶性バインダー中に乳化分散して用いる場合は、カルボキシ変性シリコーンオイル（例えば信越シリコーン（株）製：商品名X-22-3710）あるいはエポキシ変性シリコーンオイル（例えば信越シリコーン（株）製：商品名KF-100T）が有効である。

【0025】本発明において保護層付与材料は、支持体や保護層、剥離層、接着層等の各層間に中間層を有してもよい。中間層は構成する材質により、クッション層、色素等の拡散防止層のいずれか又はこれらの2つ以上の機能を備えた層であり、場合によっては接着剤の役目も兼ねている。色素等の拡散防止層は、特に熱移行性色素が支持体に拡散するのを防止する役目を果たすものである。この拡散防止層を構成するバインダーとしては、水溶性でも有機溶剤可溶性でもよいが、水溶性のバインダーが好ましく、その例としては前述の保護層付与材料のバインダー、またはゼラチン等が好ましい。

【0026】本発明において、保護層付与材料を構成す

る保護層、クッション層、拡散防止層、接着層等には、シリカ、クレー、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、合成ゼオライト、酸化亜鉛、リトボン、酸化チタン、アルミナ等の微粉末を含有させてもよい。

【0027】本発明の保護層付与材料の保護層の支持体への塗布するは、保護層形成用塗工液を、ダブルロールコーティング、スリットコーティング、エアナイフコーティング、ワイヤーバーコーティング、スライドホッパー、スプレーコーティング、ブレードコーティング、ドクターコーティング、スクイズコーティング、コンマコーティング、リバースロールコーティング、トランシスファーロールコーティング、エクストロージョンコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング、グラビアロールによる塗工法、押し出し塗布法、ロール塗布法等の公知の方法を用いて塗布することができる。

【0028】本発明の被保護層付与材料と保護層付与材料を重ね合わせる方法としては、熱及び／又は圧力を用いる。熱及び／又は圧力は、一般的の熱ヒートローラー、ラミネーター、ホットスタンプ、電熱板、サーマルヘッド、レーザー等を用いることができる。

【0029】本発明の硬化性保護層の硬化方法について一般的な例を挙げるが、以下に限定されない。電子線照射を用いる場合は、透過力、硬化力の面から加速電圧が100～1000KVであり、より好ましくは100～300KVの電子線加速器を用い、ワンパスの吸収線量が0.5～20Mradになるようにすることが好ましい。加速電圧、あるいは電子線照射量がこの範囲より低いと電子線の透過力が低過ぎて支持体の内部まで十分な硬化が行われず、またこの範囲より大き過ぎるとエネルギー効率が悪化するばかりでなく、支持体の強度低下や樹脂、添加剤の分解等品質上好ましくない影響が現れる。電子線加速器としては、例えば、エレクトロカーテンシステム、スキャンニングタイプ、ダブルスキャンニングタイプ等のいずれでもよい。なお、電子線照射に際しては酸素濃度が高いと電子線硬化樹脂の硬化が妨げられるため、窒素、ヘリウム、二酸化炭素等の不活性ガスによる置換を行い、酸素濃度を600ppm以下、好ましくは400ppm以下に抑制した雰囲気中で照射することが好ましい。

【0030】紫外線照射の場合は、80W/cm以上の*

熱転写色素供与層塗布用インク組成物

イエロー層用インク組成物

色素（下記化合物1）	2.7 (g)
色素（下記化合物2）	0.3 (g)
ポリビニルブチラール（デンカブチラール5000A 電気化学工業製商品名）	3 (g)
シリコーンオイル（信越化学製商品名KF-857）	0.05ml
トルエン	50 ml
メチルエチルケトン	50 ml
ポリイソシアネート（武田薬品製商品名タケネート）	0.05ml

*ランプを用いることが好ましい。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等があり、オゾン発生の少ないオゾンレスタイプもある。

【0031】前述したレーザー光として、例えば、アルゴンやクリプトンのようなイオンガスレーザー、銅、金及びカドミウムのような金属蒸気レーザー、ルビーやYAGのような固体レーザー、または750～870nmの赤外域で放出するガリウムーヒ素のような半導体レーザー等のレーザーが使用できる。しかしながら実際的には、小型、低コスト、安定性、信頼性、耐久性及び変調の容易さの点で半導体レーザーが有効である。レーザーを用いるシステムでは、保護層付与材料はレーザー光を強く吸収する材料を含有することが好ましい。熱転写色素供与材料にレーザー光を照射すると、この吸収性材料が光エネルギーを熱エネルギーに変換し、すぐ近くの放射線硬化性化合物にその熱を伝達し、硬化される温度まで加熱される。この吸収性材料は放射線硬化性化合物の被保護層付与材料との接着面に層を成して存在し、及び／または放射線硬化性化合物と混合される。レーザービームは保護層付与面の形状を表す電気信号で変調され、必要ある領域の保護層のみが加熱、硬化されて保護層を形成する。

【0032】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、以下の具体例に限定されるものではない。

（実施例）

被保護層付与材料の作製：R-1～R-4

熱転写色素供与材料（1）の作成

片面に熱硬化アクリル樹脂からなる耐熱滑性層を設けた厚さ6μm、幅50mmのポリエステルフィルムを支持体とし、この支持体の耐熱滑性層を設けた側と反対側の面に、墨版用グラビアインクにて10mm長の検知マークと下記組成の色素供与層形成用インク組成物において、昇華型熱転写用色素とバインダー樹脂を表1に示したように種々変えて、乾燥後の塗布量が1.2g/m²となるように長さ100mmで面順次に塗布して色素供与材料（1）を作成した。

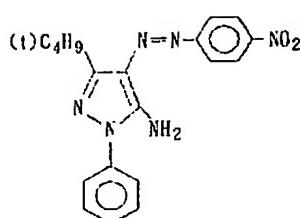
【0033】

11

12

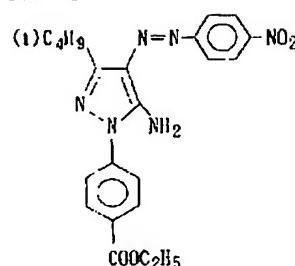
D 1 1 0 N)

【0034】



化合物1

* * 【化1】



化合物2

【0035】

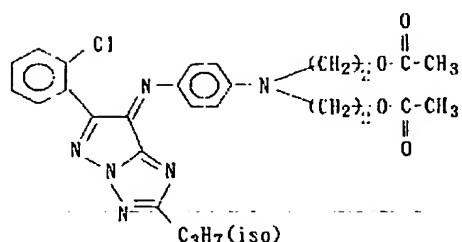
マゼンタ層用インク組成物

色素（下記化合物3）	1. 8 (g)
色素（下記化合物4）	1. 2 (g)
ポリビニルブチラール（デンカブチラール5000A 電気化学工業製）	3 (g)
シリコーンオイル（信越化学製商品名KF-96）	0. 05 ml
トルエン	50 ml
メチルエチルケトン	50 ml
ポリイソシアネート（武田薬品製タケネートD110N）	0. 05 ml

【0036】

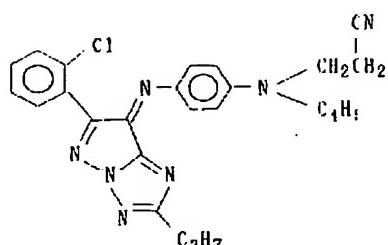
※【0037】

【化2】



30

化合物3



40

化合物4

※

シアン層用インク組成物

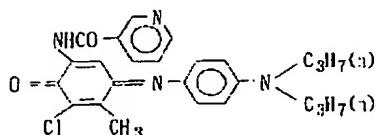
色素（下記化合物5）	1. 8 (g)
色素（下記化合物6）	1. 2 (g)
ポリビニルブチラール（デンカブチラール5000A 電気化学工業製）	3 (g)
シリコーンオイル（信越化学製KF-96）	0. 05 ml
トルエン	50 ml
メチルエチルケトン	50 ml

13

ポリイソシアネート (武田薬品製タケネートD110N) 0.05ml

【0038】

【化3】



化合物5

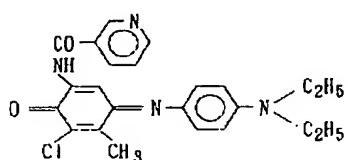
14

* 【0039】色素受像材料R-1の作成

厚さ760μの積層型塩化ビニルカード上に下記組成の色素受像層塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後、厚さが8μmとなるように塗布して熱転写色素受像材料R-1を作製した。サンプルサイズは100mm×140mmにカットした。

【0040】

10



化合物6

*

色素受像材料塗布用組成物

ポリエステル樹脂 (TP220:商品名、日本合成化学製)	100g
シリコーンオイル (KF-857:商品名、信越化学製)	0.1g
ポリイソシアネート (KP90:商品名、大日本インキ製)	10g
メチルエチルケトン	400ml
トルエン	100ml

【0041】色素受像材料R-2の作成

色素受像材料R-1の色素受像材料塗布用組成物を下記※

※組成にかえて、色素受像材料R-1と同様にして作製した。

色素受像材料塗布用組成物

ポリビニルブチラール樹脂 (エスレックBLS:商品名、積水化学工業製)	100g
ポリイソシアネート (KP90:商品名、大日本インキ製)	10g
メチルエチルケトン	400ml
トルエン	100ml

【0042】色素受像材料R-3の作成

厚み760μの積層型白色ポリエチレンテレフタレートカード上に色素受像材料R-1と同じ色素受像層塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後、厚さが8μmとなるように塗布して熱転写色素受像材料(R-3)を作製した。サンプルサイズは85mm×54mmにカットした。

【0043】色素受像材料R-4の作成

厚み760μの積層型白色ポリエチレンテレフタレートカード上に色素受像材料R-2と同じ色素受像層塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後、厚さが8μmとなるように塗布して熱転写色素受像材料R-4を作製した。サンプルサイズは85mm×54mmにカットした。上記のようにして得られた色素供与材料★

保護層付与層塗布用組成物

バインダー樹脂 (表1中に記載)	x g
放射線硬化性化合物 (表1中に記載)	y-1 g
放射線硬化性化合物 (表1中に記載)	y-2 g

40 【0044】保護層付与材料の作成:P-1~P-26

厚み100μmの透明ポリエチレンテレフタレートフィルム上に下記組成の補だ層付与層塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後、厚さが22μmとなるように塗布して保護層付与材料P-1~P-26を作製した。サンプルサイズは100mm×60mmにカットした。

15

反応開始剤 (イルガキュア651)
メチルエチルケトン
トルエン

16

4 g
400 ml
100 ml

【0045】

※※【表1】

表 1

保護層 付与材 料 No	バインダー樹脂	添加量 x (g)	紫外線硬化性化合物ウ レタン系アクリレート	添加量 y_1 (g)	紫外線硬化性化合物 多官能アクリレート	添加量 y_2 (g)	備 考
P-1	ポリエステル樹脂 TP220 (日本合成化学製)	60	ウレタンアクリレート U-6HA (新中村化学製)	24	ジベンタエリスリトールグリセロヘキ サアクリレート A9530 (新中村化学製)	16	
P-2	"	60	"	20	"	20	
P-3	"	60	"	16	"	24	
P-4	"	60	"	12	"	28	
P-5	アクリル樹脂ダイヤナール BR87 (三共レイヨン製)	60	"	16	"	24	
P-6	アクリル樹脂ダイヤナール BR87 アクリル樹脂エスレクト BLS (横水化学製)	48 12	"	24	"	16	
P-7	"	"	"	20	"	20	
P-8	"	"	"	16	"	24	
P-9	"	"	"	12	"	28	

【0046】

※※【表2】

表 1 (つづき)

保護層 付与材 料 No	バインダー樹脂	添加量 x (g)	紫外線硬化性化合物ウ レタン系アクリレート	添加量 y_1 (g)	紫外線硬化性化合物 多官能アクリレート	添加量 y_2 (g)	備 考
P-10	アクリル樹脂ダイヤナール BR87 アクリル樹脂エスレクト BLS (横水化学製)	48 12	ウレタンアクリレート U-6HA (新中村化学製)	8	ジベンタエリスリトールグリセロヘキ サアクリレート A9530 (新中村化学製)	32	
P-11	アクリル樹脂ダイヤナール BR87 アクリル樹脂エスレクト BLS	56 14	ウレタンアクリレート U-4HA	15	トリメチロールプロパン トリメタアクリレート (新中村化学製)	15	
P-12	"	"		12	"	18	
P-13	"	"		15	ベンタエリスリトールト リアクリレート (新中村化学製)	15	
P-14	"	"		12	"	18	
P-15	"	48 12	ウレタンアクリレート U-324A	15	ベンタエリスリトールト リアクリレート (新中村化学製)	15	
P-16	"	"	"	12	"	28	
P-17	"	"	"	12	トリメチロールプロパン トリメタアクリレート (新中村化学製)	28	
P-18	"	"	"	20	"	20	

【0047】

【表3】

表 1 (つづき)

保護層付与材料 No.	バインダー樹脂	添加量 x (g)	紫外線硬化性化合物ウ レタン系アクリレート	添加量 y ₁ (g)	紫外線硬化性化合物 多官能アクリレート	添加量 y ₂ (g)	備考
P-19	アクリル樹脂 ティナート BRE7 チラムエスレート BLS	48 12	ウレタンアクリレート U-GHA	16	トリメチロールプロパントリアクリレート ジベンタエリスリトールアクリレート アクリレート	12 12	
P-20	"	"	"	16	ベンタエリスリトールアクリレート ジベンタエリスリトールアクリレート アクリレート	12 12	
P-21	"	"	"	16	"	6 18	
P-22	"	"	"	40		-	比較例
P-23	"	"	-	-	ジベンタエリスリトール ベンタエキサアクリレート A9530	40	比較例
P-24	"	"	-	-	トリメチロールプロパン アクリレート	40	比較例
P-25	ポリエステル樹脂 TP220	60	ウレタンアクリレート U-GHA	40	-	-	比較例
P-26	"	60	-	-	ジベンタエリスリトール ベンタエキサアクリレート A9530	40	比較例

【0048】作製した保護層付与材料P-1～P-26と被保護層付与材料R-1～R-4を保護層を付与する面と保護層を170°C、9kg重/m²、1mm/秒のラミネーターを通して重ね合わせ、保護層付与材料の支持体を剥離し、その後、50mmの距離から400Wの水銀灯を用いて、5秒間照射した。また、上記の組合せのうち、任意の保護層付与材料と被保護層付与材料を保護層を付与する面と保護層を同じラミネーターを通して重ね合わせ、その後、同じ水銀灯を用いて5秒間照射した後、保護層付与材料の支持体を剥離した。このとき得られた材料を下記表2に示した。

【0049】この時得られた試料について保護層の剥離性を目視で確認した。完全に転写し容易に剥離できるものを○、一部がはがれたり付着面が浮いているもの△、転写が不充分なものや容易に付着面からはがれたり取れるものを×とした。各材料による結果は表2に示す。

【0050】得られた材料の保護層の耐摩擦性につい

て、JIS K6718-1983に記載されているように先端半径0.1mm、頂角60°のサファイア針を用いて、加重量を200gで均一にかけ、移動スピード5mm/秒の条件で表面硬さ試験機を用いて試験し、目視にて確認した。全く傷の付かなかったものを○、細いこすった跡の残る程度のもの△、傷がつき、さざくれ立ったり粉が付くもの×とした。結果は下記表2に示した。

【0051】得られた試料をカードの長辺の中央部を中心にして、短辺に平行に+90°から-90°にカードを折りまげもどす操作を5回くり返す。この時保護層表面の折り曲げ部周辺を目視で観察し、変化のないもの○、ヒビや割れが生じているもの×と評価した。結果を表2に示す。

【0052】

【表4】

20

30

表 2

No	保護層付与材料No	被保護層付与No	剥離性	耐摩擦性	耐折曲げ性	備考
1	P-1	R-1	○	△	○	本発明
2	P-2	"	○	○~△	○	"
3	P-3	"	○	○	○	"
4	P-4	"	○	○	○	"
5	P-1	R-2	○	△	○	"
6	P-2	"	○	○~△	○	"
7	P-3	"	○	○	○	"
8	P-4	"	○	○	○	"
9	P-5	R-3	○	○	○	"
10	P-6	"	○	○	○	"
11	P-7	"	○	○	○	"
12	P-8	"	○	○	○	"
13	P-9	"	○	○	○	"
14	P-10	"	○	○	○	"
15	P-11	"	○	○	○	"
16	P-12	"	○	○	○	"
17	P-13	"	○	○	○	"
18	P-14	"	○	○	○	"
19	P-15	"	○	○	○	"
20	P-16	"	○	○	○	"
21	P-17	"	○	○	○	"
22	P-18	"	○	○	○	"
23	P-19	"	○	○	○	"
24	P-20	"	○	○	○	"
25	P-21	"	○	○	○	"
26	P-5	R-4	○	○	○	"

【0053】

30 【表5.】

表 2 (つづき)

No	保護層付与材料No	被保護層付与No	剥離性	耐摩擦性	耐折曲げ性	備考
27	P-6	R-4	○	○	○	本発明
28	P-7	"	○	○	○	"
29	P-8	"	○	○	○	"
30	P-9	"	○	○	○	"
31	P-10	"	○	○	○	"
32	P-11	"	○	○	○	"
33	P-12	"	○	○	○	"
34	P-13	"	○	○	○	"
35	P-14	"	○	○	○	"
36	P-15	"	○	○	○	"
37	P-16	"	○	○	○	"
38	P-17	"	○	○	○	"
39	P-18	"	○	○	○	"
40	P-19	"	○	○	○	"
41	P-20	"	○	○	○	"
42	P-21	"	○	○	○	"
43	P-22	R-3	○	×	○	比較例
44	P-23	"	△	○	×	"
45	P-24	"	△	○	×	"
46	P-22	R-4	○	×	○	"
47	P-23	"	△	○	×	"
48	P-24	"	△	○	×	"
49	P-25	R-1	○	×	○	"
50	P-26	"	△	×	○	"
51	P-25	R-2	○	○	×	"
52	P-26	"	△	○	×	"

【0054】表2に示されるように、本発明の保護層付与材料を用いること、簡便な操作で生産性に優れ、更に、耐久性、特に耐摩擦性に優れた保護層を被保護層付与材料に形成できる。

【0055】

【発明の効果】本発明の保護層付与材料を用いると、簡単な操作でIDカード等の画像等を転写した被保護層付与材料に保護層を付与でき、また保護層を付与されたIDカード等は耐摩擦性、耐折れ性、及び画像保存性、耐改ざん性に優れるという特性を付与することができる。